

Scientific Bulletin of Namangan State University

Volume 1 | Issue 6

Article 11

9-10-2019

BINUCLEAR COMPLEXES OF NICKEL (II) BASED ON THE CONDENSATION PRODUCTS OF ACETYLPINACOLINE WITH OXALIC AND MALONIC ACID DIHYDRAZIDES

Sayfiddin Fayzullayevich Abduraxmonov
Bukhara state university

Etibor Axadovna Xudoyarova
Bukhara state university

Murod Amonovich Tursunov
Bukhara state university

Baqo Bafoyeovich Umarov
Bukhara state university

Follow this and additional works at: <https://uzjournals.edu.uz/namdu>

 Part of the [Education Commons](#)

Recommended Citation

Abduraxmonov, Sayfiddin Fayzullayevich; Xudoyarova, Etibor Axadovna; Tursunov, Murod Amonovich; and Umarov, Baqo Bafoyeovich (2019) "BINUCLEAR COMPLEXES OF NICKEL (II) BASED ON THE CONDENSATION PRODUCTS OF ACETYLPINACOLINE WITH OXALIC AND MALONIC ACID DIHYDRAZIDES," *Scientific Bulletin of Namangan State University*. Vol. 1 : Iss. 6 , Article 11. Available at: <https://uzjournals.edu.uz/namdu/vol1/iss6/11>

This Article is brought to you for free and open access by 2030 Uzbekistan Research Online. It has been accepted for inclusion in Scientific Bulletin of Namangan State University by an authorized editor of 2030 Uzbekistan Research Online. For more information, please contact brownman91@mail.ru.

BINUCLEAR COMPLEXES OF NICKEL (II) BASED ON THE CONDENSATION PRODUCTS OF ACETYL PINACOLINE WITH OXALIC AND MALONIC ACID DIHYDRAZIDES

Cover Page Footnote

??????

Erratum

??????

БИЯДЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ НИКЕЛЯ (II) НА ОСНОВЕ ПРОДУКТОВ КОНДЕНСАЦИИ АЦЕТИЛПИНАКОЛИНА С ДИГИДРАЗИДАМИ ЩАВЕЛЕВОЙ И МАЛОНОВОЙ КИСЛОТ

Абдурахмонов Сайфиддин Файзуллаевич, докторант кафедры «Химия»

Худоярова Эътибор Ахадовна, преподаватель кафедры «Химия»

Турсунов Мурод Амонович, доктор философии по химическим наукам.

Умаров Бако Бафоевич, доктор химических наук, профессор.

Бухарский государственный университет

Аннотация: Синтезированы и изучены методами ИК и ПМР спектроскопии биядерные комплексы никеля(II) на основе продуктов конденсации ацетилпинаколина с дигидразидами щавелевой и малоновой кислот. Установлено, что комплексы имеют биядерное строение с двумя равноценными плоско-квадратными металлоциклами. На основании анализа спектров ПМР сделаны заключения о существовании дативных связей между никелем(II) и дополнительно координированными молекулами пиридина и трифенилфосфина.

Ключевые слова: щавелевая кислота, малоновая кислота, дигидразид, пиридин, пиперидин, трифенилфосфин, ацетилпинаколин, протон магнитный резонанс (ПМР), диамагнит.

АЦЕТИЛПИНАКОЛИН БИЛАН ОКСАЛАТ ВА МАЛОН КИСЛОТА ДИГИДРАЗИДЛАРИ КОНДЕНСАТЛАНИШ МАҲСУЛОТЛАРИ АСОСИДА ҚЎШ ЯДРОЛИ НИКЕЛ(II) КОМПЛЕКСЛАРИ

Абдурахмонов Сайфиддин Файзуллаевич, кимё кафедраси таянч докторанти

Худоярова Эътибор Ахадовна, кимё кафедраси ўқитувчиси

Турсунов Мурод Амонович, кимё фанлари бўйича фалсафа доктори (PhD)

Умаров Бақо Бафоевич, кимё фанлари доктори, профессор.

Бухоро давлат университети

Аннотация: Ацетилпинаколин билан оксалат ва малон кислота дигидразидлари конденсатланиш маҳсулотлари асосида қўш ядроли никел(II) комплекслари синтез қилинди, ИК ва ПМР спектроскопия усуллари билан ўрганилди. Комплекслар иккита эквивалент текис-квадрат металлҳалқага эга бўлган қўш ядроли тузилишга эга эканлиги аниқланди. ПМР спектрларини таҳлил қилиш асосида никел(II) ва қўшимча координацияланган пиридин ва трифенилфосфин молекулалари орасида датив бог мавжуд деган хулосага келинди.

Калит сўзлар: оксалат кислота, малон кислота, дигидразид, пиридин, пиперидин, трифенилфосфин, ацетилпинаколин, протон магнит резонанс (ПМР), диамагнит.

BINUCLEAR COMPLEXES OF NICKEL (II) BASED ON THE CONDENSATION PRODUCTS OF ACETYLPINACOLINE WITH OXALIC AND MALONIC ACID DIHYDRAZIDES

Abduraxmonov Sayfiddin Fayzullayevich, doctoral student at the department of chemistry

Xudoyarova Etibor Axadovna, teacher at the department of chemistry

Tursunov Murod Amonovich, doctor of philosophy chemical sciences, (PhD).

Umarov Baqo Bafoyeovich, doctor of chemical sciences, professor.

Bukhara state university

Abstract: The binuclear complexes of nickel (II) based on the condensation products of acetylpinacoline with oxalic and malonic acid dihydrazides were synthesized and studied by IR and PMR spectroscopy. It was established that the complexes have a binuclear structure with two equivalent flat-square metallocycles. Based on the analysis of the PMR spectra, it was concluded that there are dative bonds between nickel (II) and additionally coordinated pyridine and triphenylphosphine molecules.

Keywords: oxalic acid, malonic acid, dihydrazide, pyridine, piperidine, triphenylphosphine, acetylpinacoline, proton magnetic resonance (PMR), diamagnetic

Продукты конденсации β -дикетонров с гидразидами кислот представляют интерес в качестве комплексообразующих лигандов из-за их способности существовать в различных таутомерных формах [1-3]. Ранее показано, что лиганды, существующие в циклической 1-ацил-5-оксипиразолиновой форме, претерпевают при комплексообразовании с ионами никеля(II), меди(II) и кадмия(II) кольчаточную перегруппировку в линейные таутомерные формы [3,4]. К настоящему времени достаточно подробно изучены строение и свойства комплексов ряда металлов на основе продуктов конденсации моногидразидов кислот с β -диальдегидами [3], β -кетальдегидами [5] и β -дикетонами [3,8], тогда как в литературе крайне мало сведений о комплексах металлов с лигандами на основе соответствующих производных дигидразидов кислот [8].

Цель настоящей работы состояла в синтезе и спектроскопическом изучении строения комплексов никеля(II) на основе продуктов конденсации ацетилпинаколина с дигидразидами щавелевой и малоновой кислот.

Продукты конденсации ацетилпинаколина с дигидразидами щавелевой (H_4L^1) и малоновой (H_4L^2) кислот получены смешиванием этанольных растворов ацетилпинаколина и соответствующего дигидразида при молярном соотношении 2:1.

Комплексы состава $Ni_2L \cdot 2A$, где L – четырежды депротонированный H_4L^1 и H_4L^2 , A – аммиак ((NH_3) , пиридин (Py), пиперидин (Pipe), трифенилфосфин (PPh_3), получены по нижеописанным методикам.

Таблица 1

Элементный анализ и выходы

Соединение	Выход, %	Брутто-формула	Найдено/вычислено, %			
			Ni	C	H	N
$Ni_2L^1 \cdot 2NH_3$	88	$Ni_2C_{18}H_{32}N_6O_4$	22,49/22,87	41,83/42,07	6,29/6,23	16,52/16,36

$Ni_2L^{1-2}Py$	71	$Ni_2C_{28}H_{36}N_6O_4$	18,67/18,42	52,34/52,71	5,72/5,65	13,08/13,18
$Ni_2L^{1-2}Pipe$	75	$Ni_2C_{28}H_{48}N_6O_4$	18,43/18,02	51,83/51,74	7,34/7,39	12,75/12,94
$Ni_2L^{1-2}PPh_3$	79	$Ni_2C_{54}H_{56}N_4P_2O_4$	11,89/11,70	64,67/64,58	5,52/5,58	5,63/5,58
$Ni_2L^{2-2}NH_3$	74	$Ni_2C_{19}H_{34}N_6O_4$	22,80/22,26	43,51/43,23	6,32/6,45	15,68/15,93
$Ni_2L^{2-2}Py$	93	$Ni_2C_{29}H_{38}N_6O_4$	18,27/18,02	53,61/53,42	5,74/5,83	13,17/12,90
$Ni_2L^{2-2}Pipe$	95	$Ni_2C_{29}H_{50}N_6O_4$	17,95/17,70	52,32/52,46	7,42/7,54	12,78/12,66
$Ni_2L^{2-2}PPh_3$	90	$Ni_2C_{55}H_{58}N_4P_2O_4$	11,85/11,54	64,39/64,87	5,81/5,70	5,65/5,50

$Ni_2L^{1-2}NH_3$. К раствору 3,66 г H_4L^1 в 50 мл метанола добавляли при перемешивании раствор 4,98 г ацетата никеля(II) в 30 мл концентрированного раствора аммиака. Через сутки выпавший осадок красного цвета отделяли, тщательного промывали водой и высушивали в вакуум-эксикаторе. Выход 4,52 г.

Аналогично синтезировали $Ni_2L^{2-2}NH_3$. Результаты анализа соединений приведены в табл. 1.

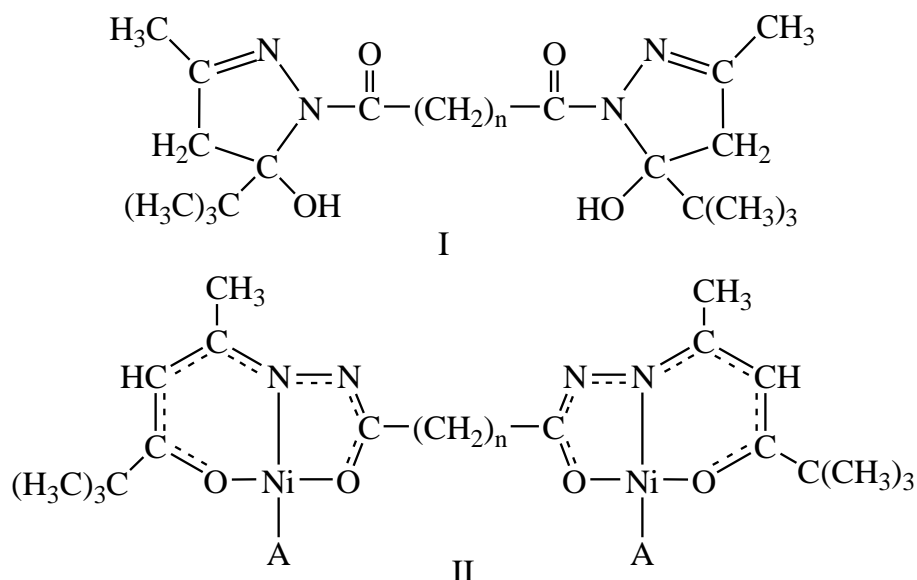
$Ni_2L^{1-2}Py$. 1 г $Ni_2L^{1-2}NH_3$ растворяли в 3 мл пиридина и нагревали в течение 5 мин. Затем к раствору добавляли 30 мл диэтилового эфира. Выпавший осадок отделяли, промывали эфиром и высушивали на воздухе. Выход 0,88 г. Аналогично получен $Ni_2L^{2-2}Py$ (табл. 1).

$Ni_2L^{1-2}PiPe$. 1 г $Ni_2L^{1-2}NH_3$ растворяли в 3 мл пиперидине и нагревали в течение 10 мин. Осадок, образовавшийся после трехкратного высаливания диэтиловым эфиром, отделяли, промывали эфиром и высушивали на воздухе. Выход 0,95 г. Аналогично получен $Ni_2L^{2-2}PiPe$ (табл. 1).

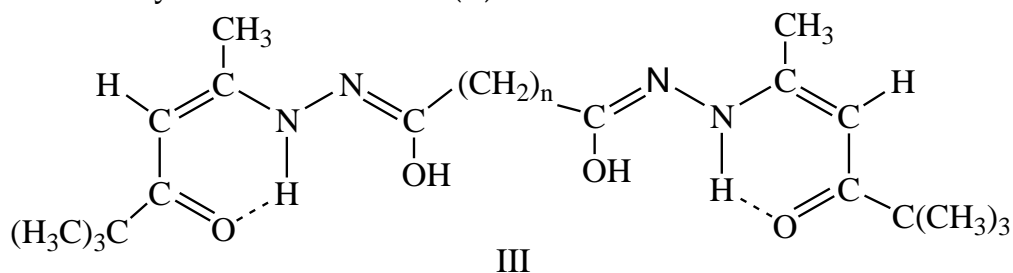
$Ni_2L^{1-2}PPh_3$. К 1,22 г H_4L^1 в 20 мл метанола добавляли 1,75 г трифенилфосфина в 30 мл метанола. К получившемуся раствору при перемешивании добавляли по каплям 1,65 г ацетата никеля(II) в 50 мл метанола. Выделившийся осадок желтовато-красного цвета отфильтровывали, промывали спиртом, водой, ацетоном и эфиром, высушивали в вакуум-эксикаторе. Выход 2,62 г. Аналогично получен $Ni_2L^{2-2}PPh_3$ (табл. 1).

Все комплексы диамагнитны в твердом состоянии, в растворах хлороформа и ДМСО. ИК спектры записаны на приборе UR-20 (таблетки с KBr). Спектры ПМР 5%-ных растворов комплексов в $CDCl_3$ и $DMCO-d_6$ сняты на приборе XL-100 (100 мГц). Внутренний эталон – гексаметилендисилоксан.

Исходные лиганды в твердом состоянии и в растворах существуют в таутомерной форме I с двумя равноценными 1-ацил-5-оксипиразолиновыми циклами [11], приводимый же ниже анализ ИК и ПМР спектров полученных на основе I комплексов позволяет достаточно однозначно приписать им строение II ($n=0, 1$; $A=NH_3, Py, PiPe, PPh_3$).



По-видимому, это обстоятельство указывает на происходящую в процессе комплексообразования кольчато-цепную перегруппировку I в линейный промежуточный таутомер III, четырежды депротонированный остаток которого фиксируется в II двумя ионами никеля(II).



Аналогичная перегруппировка более простых по строению 1-ацил-5-оксипиразолинов описана нами в [4-7].

В II два плоско-квадратных металлоцикла с N₂, O₂ (или N, P, O₂ при A=PPh₃) наборами координированных атомов либо соединены мостиковой метиленовой цепочкой (n=1), либо непосредственно связаны друг с другом (n=0).

В ИК спектрах Ni₂L¹·2NH₃ и Ni₂L²·2NH₃ полосы поглощения при 3390, 3336, 3250 и 3170 см⁻¹ обусловлены симметричными и антисимметричными валентными колебаниями координированных молекул аммиака (A=NH₃ в II). В ИК спектрах II с A=Py, PPh₃, как и следовало ожидать, поглощение в этой области отсутствует. Одиночная полоса при 3260 см⁻¹ в ИК спектрах Ni₂L¹·2PiPe и Ni₂L²·2PiPe обусловлена ν(N-H) координированных молекул пиперидина.

Отметим также, что в ИК спектрах всех комплексов наблюдается ряд интенсивных полос поглощения около 1590, 1540, 1510, 1440-1450, 1412-1420, 1360-1375 см⁻¹, которые следует связать с преимущественно валентными, деформационными и валентно-деформационными колебаниями систем сопряженных "полуторных" связей в пяти- и шестичленных металлоциклах.

На рис 1, 2 приведены спектры ПМР растворов комплексов в CDCl_3 и DMCO-d_6 (комплексы с $\text{A}=\text{NH}_3$), отнесения наблюдаемых химических сдвигов протонов сведены в табл. 2.

Таблица 2

Отнесения химических сдвигов протонов в спектрах ПМР биядерных комплексов никеля(II) строения II в растворах CDCl_3 и DMCO-d_6 (соединения с $\text{A}=\text{NH}_3$) (δ , м.д.) *

A	n	CH_3	CH	CH_2	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	Сигналы от A
NH_3	0	2,14	5,08	-	0,94	2,30
Py	0	2,26	5,13	-	0,96	7,25м; 7,70м; 8,64м
Pipe	0	2,17	5,04	-	0,98	1,59м; 2,51м; 3,58м
PPh_3	0	2,36	5,14	-	0,44	7,21м; 7,62м
NH_3	1	2,18	5,02	3,05	1,02	2,10
Py	1	2,29	5,16	3,17	1,01	7,25м; 7,70м; 8,57м
Pipe	1	2,16	5,01	3,04	1,00	1,60м; 2,58м; 3,50м
PPh_3	1	2,28	5,13	3,16	0,52	7,16м; 7,56м
* м – мультиплетный сигнал.						

Прежде всего отметим, что протоны соответствующих групп лигандного окружения в обоих металлоциклах дают одинаковые сигналы. Это указывает на идентичность двух половинок комплекса II. Интенсивности сигналов от протонов трет-бутильной, метильной, винильной и мостиковой метиленовой (комплексы с $n=1$) групп относятся друг друга как 9 : 3 : 3 : 1. Уширенный сигнал от протонов координированных молекул аммиака (комплексы с $\text{A}=\text{NH}_3$) при $\delta=2,10$ м.д. имеет несколько меньшую от ожидаемой интенсивность, что, вероятно, связано с замещением части молекул аммиака на молекулы DMCO-d_6 .

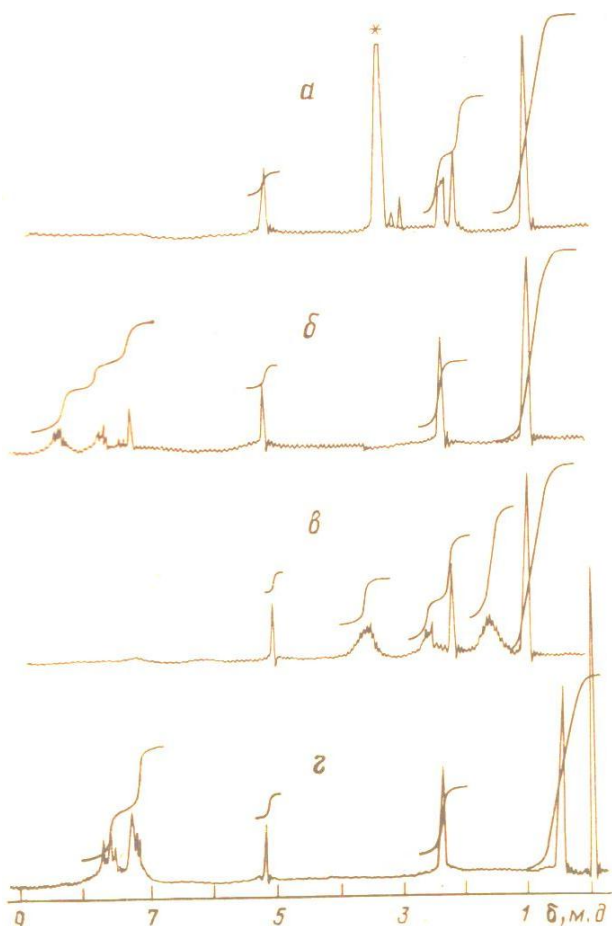


Рис. 1

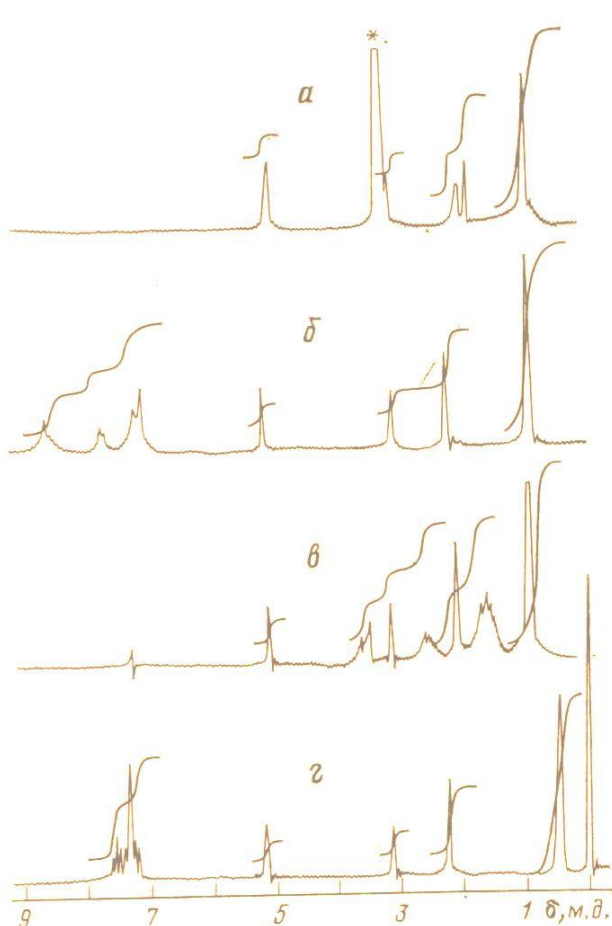


Рис. 2

Рис. 1. Спектры ПМР растворов комплексов строения II ($n=0$) с $A=NH_3$ (а), Py (б), Pire (в), PPh_3 (з) в $DMSO-d_6$ (а) и $CDCl_3$ (б, в, з)

Рис. 2. Спектры ПМР растворов комплексов строения II ($n=1$) с $A=NH_3$ (а), Py (б), Pire (в), PPh_3 (з) в $DMSO-d_6$ (а) и $CDCl_3$ (б, в, з)

Интересны спектры комплексов II с $A=Pire$ (рис. 1, в, 2, в), в которых от протонов координированных молекул пиперидина наблюдаются три группы уширенных мультиплетных сигналов с центрами при $\delta=1,60$; $2,58$; $3,50$ м.д., интенсивности которых относятся как $3 : 1 : 1$. Первая группа сигналов относится, очевидно, к β - и γ -протонам координированных молекул пиперидина. Сигналы с центрами при $\delta=2,58$ м.д. и $\delta=3,50$ м.д. обязаны соответственно аксиальным и экваториальным α -метиленовым протонам пиперидина. В свободном пиперидине от этих протонов наблюдается обобщенный сигнал из-за быстрого конформационного превращения типа “кресло-кресло”. Проявление отдельных сигналов от α -метиленовых протонов можно интерпретировать как существенно замедленное в шкале времени ПМР превращение кресловидных конфигураций координированного пиперидина друг в друга.

Также три группы мультиплетных уширенных сигналов с центрами при $\delta=7,25$; $7,70$ и $8,57$ м.д. (отношения интенсивностей $2 : 1 : 2$) в спектрах ПМР комплексов II с $A=Py$ принадлежат соответственно β -, γ - и α -протонам координированного пиридина. Сложный набор сигналов с центрами около $\delta=7,27$ и

7,62 м.д., имеющийся в спектрах ПМР II с $A=PPh_3$ обусловлен фенильными протонами координированного трифенилфосфина.

Замещение координированных молекул пиперидина на пиридин приводит к смещению в область слабого поля сигналов от CH_3- , $CH-$ и $C(CH_3)_3$ -протонов на 0,09; 0,09 и 0,02 (комплексы с $n=0$) и 0,13; 0,15; 0,01 м.д. (комплексы с $n=1$) соответственно. При этом также в область слабого поля на 0,13 м.д. смещается сигнал от мостиковой метиленовой группы в комплексах II с $n=1$.

Сопоставление спектров ПМР II с $A=Pipe$ и $A=PPh_3$ показывает, что введение молекулы трифенилфосфина приводит к смещению сигналов $C(CH_3)_3$ -группы в область сильного поля на 0,52 м.д. в комплексах II с $n=0$ и 0,48 м.д. в комплексах II с $n=1$, что, очевидно, обусловлено сильным пространственным экранированием этих протонов кольцевыми токами фенильных колец трифенилфосфина. Сигналы от протонов CH_3- , $CH-$ групп смещаются в область слабого поля на 0,19; 0,10 ($n=0$) и 0,12; 0,12 м.д. ($n=1$). Сигнал от протонов мостиковой метиленовой группы в комплексах II с $n=1$ смещается при этом также в область слабого поля на 0,12 м.д.

Ранее [3] нами для моноядерных комплексов на продукта конденсации ацетилпинаколина с бензоилгидразином, имеющих практически такое же строение, что и половина биядерного комплекса II, также наблюдались слабopольные смещения сигналов от концевых метильного и винильного протонов при замещении аммиака или пиперидина на пиридин и трифенилфосфин. В результате анализа причин, способных вызвать эти смещения, был сделан вывод о существовании дативной d-π связи между d-электронами никеля(II) и π-электронами пиридина в комплексах с координированным пиридином, а также дативной связей d-d-типа между d-электронами никеля(II) и пустыми π-орбиталями фосфора молекулы трифенилфосфина в комплексах с координированным трифенилфосфином.

По-видимому, наблюдаемые в спектрах ПМР биядерных комплексов II слабopольные смещения сигналов от протонов CH_3- , $CH-$ и мостиковой CH_2 -групп (комплексы с $n=1$) при замещении пиперидина на пиридин или трифенилфосфин можно также отнести за счет реализации указанных дативных связей в обоих металлоциклах молекулы II с $A=Py$ и PPh_3 .

References:

1. Parpiev N.A., Umarov B.B., Avezov Q.G'. Perftoralkilli β-diketon hosilalari va kompleks birikmalari.– Toshkent.– «Dizayn-Press».– 2013.– 336 b.
2. Parpiev N.A., Yusupov V.G., Yakimovich S.I., Sharipov X.T. Atsilgidrazoni i ix kompleksi s perexodnimi metallami.– Tashkent.– Fan.– 1988.–161 s.
3. Umarov B.B. Kompleksnie soedineniya nekotorig perexodnix metallov s bis-5-okspirazolinami. Dis.... dokt. xim. nauk.– Tashkent.– IU AN RUz.– 1996.– 351 s.
4. Tursunov M.A. Kompleksi nekotorig 3d-metallov na osnove proizvodnix ketoaldegidov i ketoefirov, ix stroenie i svoystva. Dis... PhD po spetsialnosti 02.00.01.- Neorganicheskaya ximiya.- Buxara.- BuxGU.- 2019.- 120 s.
5. Tursunov M.A., Avezov K.G., Abduraxmonov S.F., Xudoyorova E.A., Umarov B.B. Kompleksi nikelya(II) i sinka(II) s atsilgidrazonami β-ketoal-degidov. / Materiali Resp.

nauchno-prakt. konf. "Aktualnie problemi ximicheskoy texnologii" BuxITI.- Buxara.- 8-9 aprelya 2014.- S. 34-36..

6. Umarov B.B., Tursunov M.A., Minin V.V. Kompleksi s proizvodnimi ketoaldegidov i ketoefirov.- Tashkent: Nishon noshir, 2016. -350 s.

7. Xusenov K.Sh., Umarov B.B., Ishanxodjaeva M.M., Parpiev N.A. i dr. Sintez i kristallicheskaya struktura biyadernogo kompleksa nikelya(II) na osnove produkta kondensatsii salitsilovogo aldegidida s digidrazidom yantar-noy kisloti. // Koord. ximiya.- 1997.- T.23.- № 8.- S. 613-616.

8. Yusupov V.G., Umarov B.B., Parpiev N.A., Yakimovich S.I. Sintez i issledovanie biyadernix kompleksov nikelya(II) na osnove produkta kondensatsii benzoilatsetona s digidrazidom shavelevoy i malonovoy kisloti // Koord. ximiya.- 1987.- T.12.- № 12.- S. 1645-1649.

9. Alcock J.F., Baker R.J., Diamantis A.A. The N-acylhydrazine grouping as a ligand. I. Coordination compounds of keto- and enol-N-acylhydrazine with Co(II), Ni(II) and Cu(II). // Austr. J. Chem.- 1972.- V. 25.- № 2.- P. 289-302.

10. Yamada S., Nishikawa H., Yoshida E. Nickel(II) and copper(II) comp-lexes of β -ketoamides derived from β -diketones and aromatic amines.// Bull. Chem. Soc. J.- 1966.- V.39.- № 5.- P. 994-1002.

11. Everett G.W., Holm R.H. The synthesis and proton resonance stady of the solution egyilibris of bis (β -ketonamino)nickel(II) complexes.// J. Am. Chem. Soc.- 1965.- V. 87.- № 10.- P. 2117-2127.

12. Kogan V.A., Zelensov V.V., Larin G.M., Lukov V.V. Kompleksi perexodnix metallov s gidrazonami. Fiziko-ximicheskie svoystva i stroenie. M.: Nauka, 1990. 112 s.

13. Avezov K.G., Yakimovich S.I., Umarov B.B., Pakal'nis V.V., Alek-sandrov G.G., Niyazkhanov T.N.,Sevinchov N.G., Parpiev N.A. Nickel(II) Comp-lexes Based on Products of Condensation of Aroyl(perfluoroacyl)methanes with benzoylhydrazine // Russian Journal of Coordination Chemistry.- 2011.- Vol. 37.- №. 4.- R. 275-280.

14. Umarov B.B., Avezov K.G., Abduraxmonov S.F. i dr. Kompleksnie soedineniya Ni(II) i Cu(II) na osnove benzoilgidrazonov aroiltriflor-atsetilmetanov // Tezisi dokladov III Mejdunarodnoy konferensii po mole-kulyarnoy spektroskopii Samarkand. - SamGU 29-31 maya 2006 .- S. 105-106.

15. Sevinchov N.G. Kompleksnie soedineniya nikelya, sinka, vanadila i medi s proizvodnimi bis- β -diketonov. Dis ... kand.xim.nauk.- T.: NUUz.- 2011.- 133 s.